

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラード (参考)
C 0 8 G 85/00		C 0 8 G 85/00	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0 4 J 0 3 1
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2001-287110(P2001-287110)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成13年9月4日 (2001.9.4)	(72) 発明者	井川 悟史 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	滝口 隆雄 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(74) 代理人	100090638 弁理士 西山 恵三 (外1名)

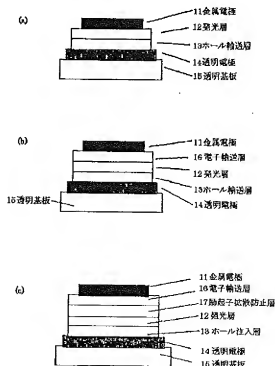
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 高分子化合物及び有機発光素子

## (57) 【要約】

【課題】 高効率な発光効率を有し、信頼性の高い化合物を提供するとともに、それを用いた有機発光素子を提供する。

【解決手段】 有機発光層に高分子化合物を用い、該化合物が高分子側鎖に金属錯体を結合させた構造とし、かつ該金属原子は少なくとも炭素原子、または酸素原子との間で結合を有していることを特徴とする。これを用いて素子を形成したところ、成膜性も良く、高効率で経時安定性に優れた特性を示した。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属錯体部分を有する高分子化合物であって、該金属錯体部分は、金属原子が高分子骨格側鎖を形成する構成原子と結合し、該金属原子がイリジウム I r であって、さらに少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合しており、かつ前記高分子骨格が共役構造を有することを特徴とする高分子化合物。

【請求項 2】 金属錯体部分を有する高分子化合物であって、該金属錯体部分は、金属原子が高分子骨格側鎖を形成する構成原子と結合し、該金属原子が白金 P t、ロジウム R h、ルテニウム R u、オスミウム O s、金 A u、パラジウム P d、銅 C u またはコバルト C o のいずれかであって、さらに少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合しており、かつ前記高分子骨格が共役構造を有することを特徴とする高分子化合物。

【請求項 3】 前記高分子化合物が、励起状態から基底状態へエネルギー遷移するときに、発光を発生することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高分子化合物。

【請求項 4】 前記金属錯体部分が、互いに異なる構造の複数の金属錯体からなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 5】 前記高分子化合物が、共重合体であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 6】 前記高分子化合物の分子量が、2,000 から 1,000,000 であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 7】 基体上に設けられた一対の電極間に少なくとも一種の有機化合物を含む発光部を備える有機発光素子であって、前記有機化合物が金属錯体部分を有する高分子化合物であって、該金属錯体部分は、金属原子が高分子骨格側鎖を形成する構成原子と結合し、該金属原子がイリジウム I r であって、さらに少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合しており、かつ前記高分子骨格が共役構造を有することを特徴とする高分子化合物であることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 8】 基体上に設けられた一対の電極間に少なくとも一種の有機化合物を含む発光部を備える有機発光素子であって、前記有機化合物が金属錯体部分を有する高分子化合物であって、該金属錯体部分は、金属原子が高分子骨格側鎖を形成する構成原子と結合し、該金属原子が白金 P t、ロジウム R h、ルテニウム R u、オスミウム O s、金 A u、パラジウム P d、銅 C u またはコバルト C o のいずれかであって、さらに少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合しており、かつ前記高分子骨格が共役構造を有することを特徴とする高分子化合物であることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 9】 対向する前記一対の電極は対向し、該電極間に、前記発光部が位置することを特徴とする請求項 7 または 8 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 10】 前記発光部が、励起状態から基底状態へエネルギー遷移するときに、発光を発生することを特徴とする請求項 7 または 9 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 11】 前記高分子化合物の金属錯体部分が、互いに異なる構造を有する複数の金属錯体からなることを特徴とする請求項 7 乃至 10 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 12】 前記高分子化合物の分子量が、2,000 から 1,000,000 であることを特徴とする請求項 7 乃至 11 のいずれかに記載の有機発光素子。

【請求項 13】 前記発光部は、前記少なくとも一種の有機化合物の層と、キャリアを輸送するための物質を含む層とを積層した積層体を備えることを特徴とする請求項 7 乃至 12 記載の有機発光素子。

【請求項 14】 前記発光部は、前記少なくとも一種の有機化合物と、キャリアを輸送するための物質からなる混合体を備えることを特徴とする請求項 7 乃至 12 記載の有機発光素子。

【請求項 15】 前記請求項 7 乃至 14 のいずれかに記載の有機発光素子と、前記有機発光素子に電気信号を供給する手段とを具備した画像表示装置。

【請求項 16】 共役構造を有する高分子化合物を用意する工程と、金属原子がイリジウム I r で、少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合している金属錯体化合物を用意する工程、これらを反応させる工程によって、共役構造をもつ高分子化合物を得ることを特徴とする高分子化合物の製造方法。

【請求項 17】 共役構造を有する高分子化合物を用意する工程と、金属原子が白金 P t、ロジウム R h、ルテニウム R u、オスミウム O s、金 A u、パラジウム P d、銅 C u またはコバルト C o のいずれかであり、少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合している金属錯体化合物を用意する工程、これらを反応させる工程によって、共役構造をもつ高分子化合物を得ることを特徴とする高分子化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平面光源や平面状ディスプレイ等に使用される有機発光素子と化合物に関する。

【0002】 特に高分子化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、金属結合を含む高分子化合物を発光材料として用いることで、発光効率が高く、経時変化が少ない発光素子に関するものである。

## 【0003】

【背景技術】 有機発光素子は、古くはアントラセン蒸着膜に電圧を印加して発光させた例 (Thin Solid Films, 94(1982) 171) 等がある。しかし近年、無機発光素子に比べて大面積化が容易であることや、各種新材料の開発

によって所望の発色が得られることや、また低電圧で駆動可能であるなどの利点により、さらに高速応答性や高効率の発光素子として、材料開発を含めて、デバイス化のための応用研究が精力的に行われている。

【0004】例えば、Macromol. Symp. 125, 1~48 (1997) に詳述されているように、一般に有機EL素子は透明基板上に形成された、上下2層の電極と、この間に発光層を含む有機物層が形成された構成を持つ。

【0005】発光層には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体、代表例としては、化学式1に示すAlq3などが用いられる。またホール輸送層には、例えばトリフェニルジアン誘導体、代表例としては化学式1に示す $\alpha$ -NPDなど、電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】これらの素子は電気的整流性を示し、電極間に電界を印加すると、陰極から電子が発光層に注入され、陽極からはホールが注入される。

【0007】注入されたホールと電子は、発光層内で再結合して励起子を生じ、これが基底状態に遷移する時発光する。

【0008】この過程で、励起状態には励起1重項状態と3重項状態があり、前者から基底状態への遷移は蛍光と呼ばれ、後者からの遷移は燐光と呼ばれており、これらの状態にある物質を、それぞれ1重項励起子、3重項励起子と呼ぶ。

【0009】これまで検討されてきた有機EL素子は、その多くが1重項励起子から基底状態に遷移するときの蛍光が利用されている。一方最近、三重項励起子を経由した燐光発光を利用する素子の検討がなされている。

【0010】発表されている代表的な文献は、

文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brien他, Applied Physics Letters Vol 74, No3 p422 (1999))

文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldo他, Applied Physics Letters Vol 75, No1 p4 (1999)) である。

【0011】これらの文献では、電極間に挟持された有機層を4層積層する構成が主に用いられ、用いている材料は、化学式1に示すキャリア輸送材料と燐光発光性材料である。

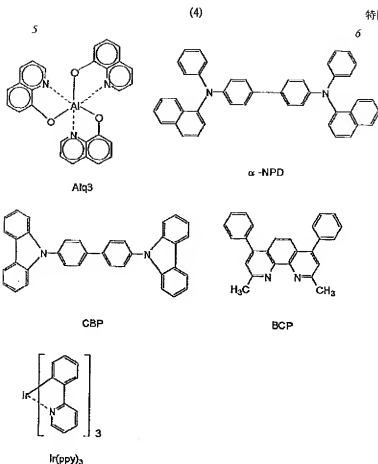
【0012】各材料の略称は以下の通りである。

【0013】Alq3: アルミキノリノール錯体  
 $\alpha$ -NPD: N4, N4'-Dinaphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-bisphenyl-4, 4'-diamine  
 CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline  
 PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体  
 Ir(ppp): イリジウムフェニルピリジン錯体

【0014】

【化1】



【0015】文献1、2とも高効率を得られた素子は、ホール輸送層に $\alpha$ -NPD、電子輸送層にAlq3、励起子拡散防止層にBCP、発光層にCBPをホスト材料として、これに燐光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)<sub>3</sub>を6%程度の濃度で分散混入したものをを用いている素子であった。

【0016】現在燐光性発光材料が特に注目される理由は、以下の理由で原理的に高発光効率が期待できるからである。

【0017】キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、蛍光発光を利用していたが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが上限であった。しかし3重項励起子から発生する燐光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらにエネルギー的に高い1重項から3重項への項間交差による転移を考え合わせると、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

【0018】三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等が挙げられる。

【0019】しかし上記燐光発光を用いた有機発光素子は、一般に燐光発光型の素子と同様に、発光効率の劣化と素子安定性に関してさらなる改良が求められている。

【0020】この劣化原因の詳細は不明であるが、本発明者らは燐光発光のメカニズムを踏まえて以下のように考えている。

【0021】有機発光層が、キャリア輸送性のホスト材料と燐光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子から燐光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

【0022】1. 発光層内での電子・ホールの輸送

2. ホストの励起子生成

3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達

4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動

5. ゲストの3重項励起子生成

6. ゲストの3重項励起子から基底状態遷移と燐光発光それぞれの過程における所望のエネルギー移動や発光は、さまざまなエネルギー失活過程との競争反応である。

【0023】有機発光素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率を大きくすることは言うまでもない。

【0024】しかし発光励起子の濃度が多すぎると、特開平05-078655や特開平05-320633に開示されているように、逆に発光効率が落ちる。これは

濃度消光または濃度失活として知られており、この原因として、前記競争反応として発光中心材料同士、またはその周辺分子との多量体化反応の進行による発光を伴わない無放射遷移が関係していると思われる。よって無放射発光物質あるいは誘光発光物質を問わず、発光効率アップには発光励起子の空間的密度に適当な濃度が存在する事が知られている。

【0025】特に誘光発光物質に於いては、一般に前記3重項励起子の寿命が1重項励起子の寿命より3倍以上長いことによるものと考えられる。つまりエネルギーの高い励起状態に保持される時間が長いために、周辺物質との反応や、励起子同士での多量体形成などによって、失活過程が起る確立が多くなり、ひいては物質の変化したし、寿命劣化につながり易いと本発明者らは考えている。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、誘光発光物質を用いて、高効率で、安定性のよい有機発光素子を提供する事にある。

【0027】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するために、本発明では、金属錯体部分を有する高分子化合物であって、該金属錯体部分は、金属原子が高分子骨格側鎖を形成する構成原子と結合し、該金属原子がイリジウムIrであって、さらに少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合しており、かつ前記高分子骨格が共役構造を有することを特徴とする高分子化合物を提供するに至った。

【0028】また同時に、金属錯体部分を有する高分子化合物であって、該金属錯体部分は、金属原子が高分子骨格側鎖を形成する構成原子と結合し、該金属原子が白金Pt、ロジウムRh、ルテニウムRu、オスミウムOs、金Au、パラジウムPd、銅CuまたはコバルトCoのいずれかであって、さらに少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合しており、かつ前記高分子骨格が共役構造を有することを特徴とする高分子化合物をも提供するに至った。

【0029】さらに基体上に設けられた一対の電極間に少なくとも一種の有機化合物を含む発光部を備える有機発光素子であって、前記有機化合物が金属錯体部分を有する高分子化合物であって、該金属錯体部分は、金属原子が高分子骨格側鎖を形成する構成原子と結合し、該金属原子がイリジウムIrであって、さらに少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合しており、かつ前記高分子骨格が共役構造を有することを特徴とする高分子化合物であることを特徴とする有機発光素子をも提供するものである。

【0030】また同時に、基体上に設けられた一対の電極間に少なくとも一種の有機化合物を含む発光部を備える有機発光素子であって、前記有機化合物が金属錯体部

分を有する高分子化合物であって、該金属錯体部分は、金属原子が高分子骨格側鎖を形成する構成原子と結合し、該金属原子が白金Pt、ロジウムRh、ルテニウムRu、オスミウムOs、金Au、パラジウムPd、銅CuまたはコバルトCoのいずれかであって、さらに少なくとも一つの炭素原子、または酸素原子との間で結合しており、かつ前記高分子骨格が共役構造を有することを特徴とする高分子化合物であることを特徴とする有機発光素子を提供するに至った。

10 【0031】本発明者らは、誘光発光中心材料を形成中に適宜濃度で固定する事で濃度消光、励起多量体の形成を抑制し、高効率発光が実現できることを見出した。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の基本的な素子構成を図1(a)(b)(c)に示した。

【0033】図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に、50~200nmの膜厚を持つ透明電極14と、複数層の有機層2と、及びこれを挟持するように金属電極11が形成される。

20 【0034】図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる例を示した。透明電極14としては、仕事関数が大きなITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13へホール注入しやすくしている。金属電極11には、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金など、仕事関数の小さな金属材料を用い、有機層への電子注入をしやすくしている。

30 【0035】発光層12には、本発明の高分子化合物を用いているが、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルアミン誘導体、代表例としては化学式1に示すα-NPDなど、電子供与性を有する材料も適宜用いることができる。

【0036】以上の構成した素子は電気的整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極にできるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

40 【0037】注入されたホールと電子は、発光層12内で再結合して励起子が生じ、発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッカージ層の役割を果たし、発光層12とホール輸送層13の間の界面における再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0038】さらに図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光機能と電子及びホール輸送機能を分離して、より効果的なキャリアブロッカージ構成にすることで、発光効率を上げている。電子輸送層16としては、例えばオキサジアンゾール誘導体などを用いることができる。

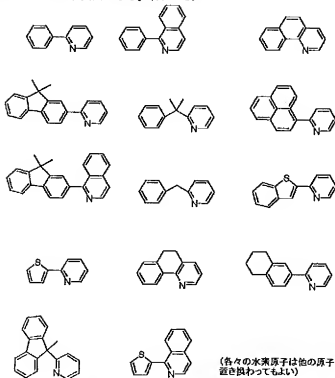
50 【0039】また図1(c)に示すように、陽極である

透明電極14側から、ホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16、及び金属電極11からなる4層構成とすることも望ましい形態である。

【0040】本発明に用いた高分子化合物は、分子量2000以上の化合物を指し、分子内に高分子主鎖を構成する原子と直接結合した金属錯体を有し、さらに発光発光をするものであり、その最低励起状態は、3重項状態のMLCT\* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態と $\pi-\pi^*$ 励起状態が存在すると考えられる。

【0041】本発明に用いた高分子化合物の発光収率は、0.15から0.9と高い値が得られ、発光寿命は0.1から100 $\mu$ secと発光物質の中では短寿命であった。

【0042】この発光寿命が長いため、エネルギー飽和状態が起きるために、発光効率が著しく低下し、発光素子には用いられない。また発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなると、前述したように各種競争反応を伴い、発光効率を低下させてしまう要因となる。特に\*20



(各々の水素原子は他の原子や分子に置き換わってもよい)

【0047】また、本発明で用いた金属錯体に変えて異なる金属錯体を用いた高分子化合物を用いる事も可能であり、あるいは複数化合物を混合して用いる事も可能である。

【0048】また本発明の高分子化合物を、通常移動層として用いる高分子化合物などと、複数混合することも可能であり、これによって、広い発光波長を持つ素子を作製したり、あるいはより発光効率のより高い素子の作

\*素子に流す電流が高密度になった時、発光効率が低下すると言う問題があった。

【0043】本発明の特徴は、発光発光物質を錯体の形で高分子中に一定割合で固定化することにより、前述した濃度消光を減少させ、安定した発光が期待でき、発光発光収率を高くし、さらに発光寿命が比較的短い特性をもつEL素子用の発光材料を用いた点にある。

【0044】また、この材料は金属錯体部位の構造によっても様々な発光波長を有するために、構造の異なった配位子を高分子主鎖に組み込むことにより、広い発光波長を持つ材料を提供し、素子の作製を可能にした。

【0045】このように本発明で用いられる配位子の例としては、下記の化学式2に示すフェニルピリジン、チエニルピリジン、フェニルイソキノリン等のほかに、アセチルアセトン、ピコリン酸及びこれら骨格を有する誘導体及びフェニル基骨格を有する誘導体及びビリジン骨格を有する誘導体などがある。

【0046】

【化2】

成を可能にする。

【0049】さらに素子作成時の結晶析出を防止するなど、成膜性を良くする事にも寄与できる。

【0050】さらに素子作成時の結晶析出を防止するなど、成膜性を良くする事にも寄与できる。

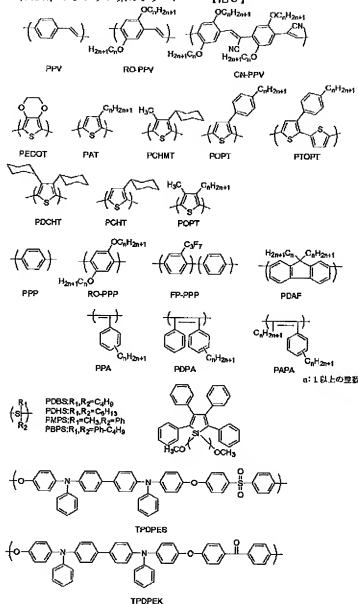
【0051】前記混合可能な高分子材料の例としては下記の化学式3に示すようなPPV(ポリパラフェニレンビレン)、およびその誘導体であるRO-PPV、CH-PPV、DMOS-PP

V、MEH-PPV、PAT（ポリチオフェン）及びその誘導体である、PEDOT、PCHMT、POPT、PTOPT、PDCHT、PGHT、PPP及びその誘導体である、RO-PPP、FP-PPP、PDAF（ポリジアルキルフルオレン）、PVK（ポリビニルカルバゾール）、ポリアセチレン誘導体であるPPA、PDPA、PAPA、ポリシラン系のシグ \*

\*マ共役系ポリマーであるPDBS、PDHS、PMPS、PBPS、ポリシロール、トリフェニルアミン系のポリマーであるTPDPES、TPDPEKなどがある。

【0052】

【化3】



【0053】本発明で用いられる高分子化合物の一般式の例を下記に示す。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。また、本発明の高分子は他の高分子前駆体と共重合を行っても良い。本発明の高分子の主鎖とは、下記一般式の(X) n-(Y) m-部分を示し、側鎖とは-Z-L1-M-L2(L3)を示す。

【0054】

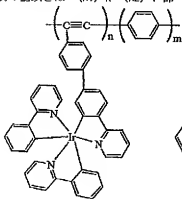
【外1】

【0055】式中、Xは、ビニレン、フェニレン、フェニレンビニレン、チオフェンなどの導電性を有する基が挙げられる。Yは、フェニレンビニレン、チオフェン、フルオレン等の導電性を有する高分子が望ましい。また、単結合でも良い。Zは特に制限は無いが、メチレ

13

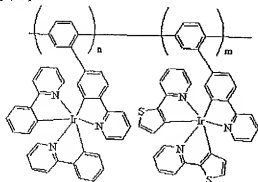
ン、エチレンなどのアルキル基やフェニレンなどの芳香族基やそれらの組み合わせなどが挙げられる。また、単結合でも良い。Mは白金Pt、ロジウムRh、ルテニウムRu、イリジウムIr、オスミウムOs、金Au、パラジウムPd、銅Cu、コバルトCoのいずれかが良く、特に白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウムが好ましい。L1は少なくとも炭素-金属結合または酸素-金属結合を有する基を示し、上記の化学式2に挙げられる配位子やピコリン酸及びこれら骨格を有する誘導体及びフェニル基骨格を有する誘導体及びビリジン骨格を有する誘導体、β-ジケトン類が挙げられる。L2、L3は、特に制限はないが、上記の化学式2に挙げられる配位子やピコリン酸及びこれら骨格を有する誘導体及びフェニル基骨格を有する誘導体及びビリジン骨格を有する誘導体、β-ジケトン類などの二座配位子が望ましい。金属が4配位の場合にはL3は無くても良い。また、L2とL3は同一でも異なっても良い。m、nは重合度を示し、発光効率や導電性などの観点によって適宜決定される。但し、nは0ではない。

【0056】また、下記一般式の様に、高分子化合物の分子内で金属や配位子が複数含まれていても良い。下記一般式における本発明の主鎖とは、(X1)-k-(X2)-l-部 \*



【0062】

【外4】

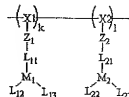


14

\*分を示し、側鎖とは-Z1-L11-M1-L12(L13)及び-Z2-L21-M2-L22(L23)を示す。

【0057】

【外2】



10

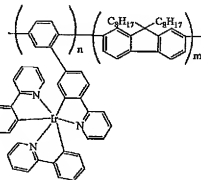
【0058】それぞれ、X1、X2は前記のXに、Z1、Z2は前記のZに、M1、M2は前記のMに、L11、L12は前記のL1に、L22、L23は前記のL2に、L13、L23は前記のL3に、k、lは前記のm、nに準ずる。

【0059】本発明で用いられる高分子化合物の具体例を下記に示す。

【0060】ここでは金属錯体として、フェニルビリジンなどを配位子としたイリジウム錯体、ロジウム錯体、白金錯体を、高分子側鎖に結合した高分子化合物を例示する。

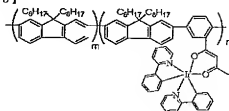
【0061】

【外3】



【0063】

【外5】

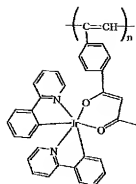


40

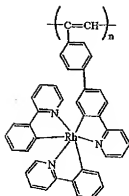
【0064】

【外6】





【0065】



【0066】但し、高分子反応の特徴として、上記モノマーや金属錯体の結合方法は種々の結合が予想されるために、反応生成物の構造は上記記載に限定されない事は言うまでもない。同様に重合度についても条件によって変化し、分子量が数千程度ものから、数百万程度まで変化させる事も可能である。

【0067】しかし有機発光素子作成上、これらの発光層は基板上に成膜される必要がある。この時、分子量が小さいと塗付時に濡れ性が悪くなり、また塗付後に膜はがれが起き易いなどで好ましくない。一方100万を越えると、塗付工程で用いる溶媒に溶けにくくなって析出したり、また溶液の粘性が大きくて塗付性能が悪くなったりする場合もある。

【0068】そこで一般的に好ましい分子量として、2,000から1,000,000程度が使いやすい。

【0069】さらに好ましい範囲は、3000から100,000程度の範囲が適当である。

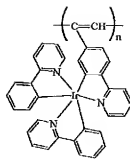
【0070】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0071】本実施例では、主に金属錯体としてイリジウム(Ir)錯体を用いたが、これらに限定されるものではない。

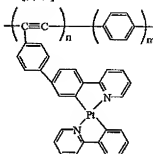
【0072】〔実施例1〕下記記載の反応により、高分子側鎖にイリジウム錯体を有する化合物9を得た。

【0073】①化合物2及び3の合成

塩化イリジウムとフェニルピリジンを原料とし、Sergey Lamansky et al. Inorg. Chem. 40 p1704 (2001)



【外7】



を参考にして、イリジウム錯体の中間体である化合物2及び3を合成した。

①化合物5の合成

100 mlナスフラスコに脱水グリセロール50 mlを130度2時間窒素置換した後、化合物3(1.2 g、2 mmol)、及び化合物4(1.2 g、2.5 mmol)を投入し、窒素気流下で18時間加熱撹拌した。反応物を室温まで冷却して1規定塩酸600 mlに注入し、沈殿物を濾取後水洗した。その後、分取HPLCを用いて精製を行い、6配位イリジウム化合物5である粉末を300 mg得た。

②化合物7の合成

化合物5(300 mg、0.22 mmol)、化合物6(42 mg、0.22 mmol)を窒素置換された20 mlナスフラスコに入れトルエン2 ml、エタノール1 ml、2M-K2C03の水溶液2 mlに混合し、窒素下で十分に撹拌した後Pd(PPh)4を40 mg(0.035 mmol)に加え、8時間還流を行った。反応後混合液にトルエンと水を加えて抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。その後アルミナクロマトグラフィーで精製を行い、化合物7の粉末150 mgを得た。

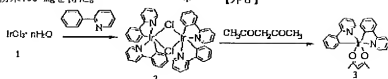
③高分子化合物9の合成

十分に精製を行った化合物7を150 mg(0.2 mmol)、高分子モノマー8を129 mg(0.2 mmol)を窒素置換された20 mlナスフラスコに入れ、テトラヒドロフラン(THF)と略す) 1 ml、2M-K2C03水溶液0.6 mlに混合し、窒素下で十分に撹拌した後Pd(PPh)4を1.73 mg(0.00015 mmol)に加え、4時間還流を行った。反応後混合液をメタノールにて再沈殿し、水洗浄した。その後

17  
アセトンを用いてソックスレー洗浄を24 h行い、本発明  
の高分子化合物9の粉末195 mgを得た。

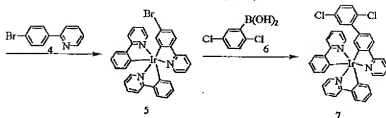
\*【0074】

【外8】



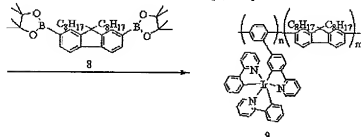
【0075】

【外9】



【0076】

【外10】



【0077】また発光が蛍光か燐光かの識別は、前記高  
分子化合物9をクロロホルムに溶解し、窒素置換した溶  
液と窒素置換した溶液でフォトルミネッセンスを比較し  
た。結果は、窒素置換した溶液はイリジウム錯体によ来  
する発光がほとんど見られなかったのに対し、窒素置換  
した溶液はフォトルミネッセンスが確認された。これら  
の結果より、本発明の高分子化合物は燐光発光性である  
ことを確認した。

【0078】この高分子化合物について、以下の方法で  
発光寿命を調べた。

【0079】先ず高分子化合物をクロロホルムに溶か  
し、石英基板上に約0.1μmの厚みでスピンコートし  
た。これを浜松ホトニクス社製の発光寿命測定装置を用  
い、室温で励起波長337nmの窒素レーザー光をパルス  
照射した。励起パルスが終わった後の発光強度の減衰  
時間を測定した。

【0080】初期の発光強度をI<sub>0</sub>したとき、t時間後  
の発光強度Iは、発光寿命τを用いて以下の式で定義さ  
れる。

$$【0081】I = I_0 \exp(-t/\tau)$$

本高分子化合物9は燐光発光性を示し、その燐光寿命  
は、10μsec以下と燐光物質の中では短寿命であつ  
た。

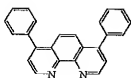
【0082】(実施例2) 上記実施例1で得た高分子化  
合物9を用いて、図1(b)に示す有機層が3層の有機発  
光素子を作成し、素子特性を計測した。透明基板15と  
して無アルカリガラス基板を用い、この上に透明電極1  
4として100nmの酸化インジウム(ITO)をスパ  
ッタ法にて形成し、パターニングした。

【0083】この上にホール輸送層13として、下記の  
構造式で表されるPEDOTとPSSからなる高分子膜  
をスピンコート法にて膜厚40nm形成した。その上に  
実施例1の高分子化合物9の0.5% クロロホルム溶液  
を多数回スピンコートし、60℃のオーブン中で60分乾燥  
して、膜厚30nmの発光層12を得た。さらに電子輸  
送層16として、下記Bphenで表される化合物を、  
10<sup>-4</sup>Paの真空中で抵抗加熱蒸着を行い、膜厚40nm  
の有機膜を得た。

【0084】

【外11】

19



Bphen

20



PEDOT



PSS

【0085】この上に金属電極層11の下引き層として、フッ化カリウムKFを5nm配置した。

【0086】さらに金属電極11として、100nmの膜厚のアルミニウムA1膜を蒸着し、透明電極14と対向する電極面積が3mm<sup>2</sup>になる形状でパターンニングした。

【0087】有機発光素子の特性は、電流電圧特性をヒューレットパッカード社製の微小電流計4140Bで測定し、また発光輝度をトプコン社製BM7で測定した。本実施例の化合物を用いた素子は良好な整流性を示した。

【0088】上下電極間に電圧15V印加時に、有機発光素子からの発光が確認された。

【0089】またこの発光は、本実施例に用いた発光材料をトルエン溶液中に溶解して測定したフォトルミネッセンス発光と類似していたので、イリジウム錯体である発光材料からの発光であることが確認された。

【0090】また本有機発光素子の発光特性を測定したところ、発光材料の発光寿命は一般に数nsec〜数十nsec

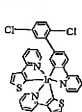
\*secであるのに対し、本素子の発光寿命は、2マイクロ秒以下であった。

10 【0091】(実施例3) 実施例1と同様の合成方法で化合物10の合成を、また以下の方法で別の本願高分子化合物11を合成した。

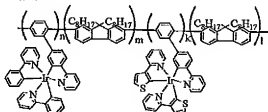
【0092】十分に精製を行った化合物7を75mg(0.1mmol)と化合物10を81mg(0.1mmol)及び化合物8の3種の化合物を129mg(0.2mmol)を窒素置換された20mlナスフラスコに入れ、さらにTHF1mlと2M-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液0.6mlに混合し、窒素中で十分に攪拌した後、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>1.73mg(0.00015mmol)を加え、48時間還流を行った。反応後、混合液をメタノールに再沈殿させ、さらに水洗浄をした。その後アセトンを用いてソックスレー洗浄を24時間行い、本願の別発明である高分子化合物11の粉末120mgを得た。

【0093】

【外12】



10



11

【0094】この発光も、発光材料をトルエン溶液中に溶解して測定したフォトルミネッセンス発光と類似していたことから、この発光材料からの発光であると確認した。有機発光素子の特性は室温にて、電流電圧特性をヒューレットパッカード社製の微小電流計4140Bで、また発光輝度をトプコン社製BM7で測定した。本実施例の化合物を用いた素子は、良好な整流性を示した。

【0095】電圧15V印加時に、実用使用温度範囲にて本有機発光素子からの発光が確認された。本実施例3においては、化合物4と化合物6に由来すると思われる、2種類のIr錯体由来するブロードなピークの緑色発光を確認した。

【0096】この発光についても、前記方法により発光であることがわかった。

【0097】(実施例4) 実施例3で合成した高分子化

合物11と、ポリビニルカルbazoolPVKを1:1で混合した混合物を発光層として、実施例2と同様に有機発光素子を作成し、評価を行った。

40 【0098】本発光素子は良好な整流性を示すとともに、電圧13V印加時に、本発光素子からの発光を確認した。またその光が本実施例に用いた発光材料をトルエン溶液中に溶解して測定したフォトルミネッセンス発光と類似していたことから、このイリジウム錯体からの発光であると確認した。

【0099】(実施例5) 実施例5として、室温に於いて実施例2及び実施例4の発光素子を用いて、図2に示す駆動波形を通過し、発光輝度が半減する時間を求めた。

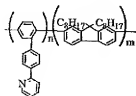
【0100】(比較例) 比較例として、発光層12として従来の発光材料として本明細書に記載されているIr(p

21

py)3を用い、かつ実施例1と同様の方法で合成した下記高分子化合物12中に混合したものを用いた。以下実施例2と同様に有機発光素子を作成した。

【0101】

【外13】



12

10

\*

	発光層材料	製造半減時間 (hr)
実施例2の素子	9	600
実施例4の素子	11 + PPK混合	850
比較例素子	h(ppy)3 + 12	850

【0105】(実施例6)以下表示装置の例を2例説明する。まずXYマトリクス配線を有する画像表示装置を作成した例を図2に示す。

【0106】縦150mm、横150mm、厚さ1.1mmのガラス基板上に透明電極(陽極側)として約100nm厚のITO膜をスパッタ法にて形成後、単純マトリクス電極としてLINE/SPACE=100 $\mu$ m/40 $\mu$ mの間隔で100ラインをパターンニングした。つぎに実施例3と同様の条件で3層からなる有機化合物層を作成した。

【0107】続いてマスク蒸着にて、LINE/SPACE=100 $\mu$ m/40 $\mu$ mで100ライン分の金属電極を、透明電極と直交するように、真空度 $2 \times 10^{-5}$ Torrの条件下で真空蒸着法にて成膜した。金属電極はKFを膜厚5nm、つづいてALを150nmの膜厚で形成した。

【0108】この50 $\times$ 50の単純マトリクス型有機EL素子を、素子雰囲気中で満たしたグローブボックス中にて、図3に示す10ボルトの走査信号と $\pm 3$ ボルトの情報信号を用いて、7ボルトから13ボルトの電圧で、単純マトリクス駆動をおこなった。フレーム周波数30Hzでインターレース駆動したところ、白黒2値画像が確認できた。

【0109】本発明で示した高効率な発光素子は、画像表示装置としては、省エネルギーや高視認性を備えた軽量のフラットパネルディスプレイが可能となる。またプリンター用の光源としては、本発明の発光素子をライン状に形成し、感光ドラムに近接して置き、各素子を独立して駆動し、感光ドラムに所望の露光を行う、ラインシャッターとして利用可能である。一方照明装置や液晶表示装置のバックライトへの利用は、省エネルギー効果が期待できる。

【0110】画像表示素子への別の応用では、先に述べたXYマトリクス配線に資えて、薄膜トランジスタ

\*【0102】各化合物を用いた素子の室温における通電耐久テストの結果が以下である。

【0103】従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性によるした耐久性の高い素子が可能になる。

【0104】

【表1】

(TFT)を備えたアクティブマトリクス方式画像表示素子が特に有用である。以下図4～6を参照して、本発明のアクティブマトリクス方式画像表示素子について説明する。

【0111】図4は上記パネルの平面図の模式図である。パネル周辺には、走査信号ドライバや電流供給源からなる駆動回路と、情報信号ドライバである表示信号入力手段(これらを画像情報供給手段と呼ぶ)が配置され、それぞれゲート線とよばれるX方向走査線、情報線と呼ばれるY方向配線、及び電流供給線に接続される。走査信号ドライバは、ゲート走査線を順次選択し、これに同期して情報信号ドライバから画像信号が印加される。ゲート走査線と情報線の交点には表示用画素が配置される。

【0112】次に等価回路を用いて、画素回路の動作について説明する。今ゲート選択線に選択信号が印加されると、TFT1がONとなり、情報信号線からコンデンサCaddに表示信号が供給され、TFT2のゲート電位を決定する。各画素に配置された有機発光素子部(ELと略す)には、TFT2のゲート電位に応じて、電流供給線より電流が供給される。TFT2のゲート電位は1フレーム期間中Caddに保持されるため、EL素子部にはこの期間中電流供給線からの電流が流れ続ける。これにより1フレーム期間中、発光を維持することが可能となる。

【0113】図6は本実施例で用いられるTFTの断面構造の模式図を示した図である。ガラス基板上にポリシリコンp-Si層が設けられ、チャネル、ドレイン、ソース領域にはそれぞれ必要な不純物がドーパされる。この上にゲート絶縁膜を介してゲート電極が設けられると共に、上記ドレイン領域、ソース領域に接続するドレイン電極、ソース電極が形成されている。この時ドレイン電

23

極と透明な画素電極（ITO）は、介在する絶縁膜に開けたコンタクトホールにより接続される。

【0114】本発明で用いるアクティブ素子には特に限定はなく、単結晶シリコンTFTやアモルファスシリコンa-SiTFT等でも使用することができる。

【0115】上記画素電極上に、多層あるいは単層の有機発光層を形成し、陰極である金属電極を順次積層し、アクティブ型有機発光表示素子を得ることができる。

【0116】

【発明の効果】本発明によれば、発光素子を有する新規高分子化合物を得ることができる。またその高分子化合物を発光層として用いる事により、濃度失活が起きにくく、高い発光効率をもつ有機発光素子を得ることができる。また素子のライフタイムを伸ばすのにも有効である。さらに特に薄膜トランジスタを用いたアクティブ素子との組合せで、良好な中間調を有し、長時間表示にも安定な表示が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の構成を示す概略図である。（a）有機膜層が2層構成の場合、（b）有機膜が

24

3層構成の場合、（c）有機膜が4層構成の場合

【図2】XYマトリクス型有機EL素子の構成を示す。

【図3】評価駆動波形の説明図。

【図4】TFTを用いたマトリクス型有機EL素子の説明図。

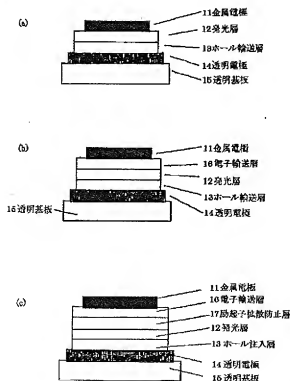
【図5】上記図4のパネルの等価回路図。

【図6】上記図4のパネルの断面の説明図。

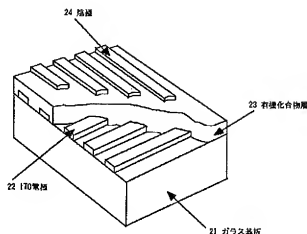
【符号の説明】

- 1 1 金属電極
- 1 2 発光層
- 1 3 ホール輸送層
- 1 4 透明電極
- 1 5 透明基板
- 1 6 電子輸送層
- 1 7 励起子拡散防止層
- 2 1 ガラス基板
- 2 2 陽極となる透明電極（ITO電極）
- 2 3 有機膜層
- 2 4 陰極となる金属電極

【図1】



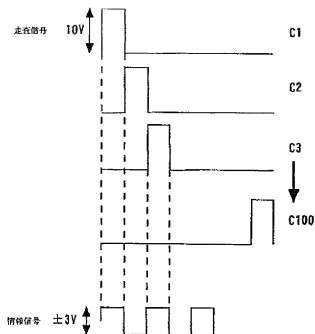
【図2】



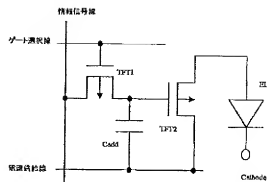
【図4】



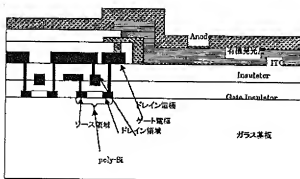
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 鎌谷 淳  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内
- (72)発明者 岡田 伸二郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

- (72)発明者 坪山 明  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内
- Fターム(参考) 3K007 AB03 AB06 BA06 CA01 CB01  
DA00 DB03 EB00 FA01  
4J031 BA19 BD21 CA63 CD28